

## АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДОВ

*Яркина Е.М., Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н.*  
Ярославский государственный технический университет  
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

Окислительные превращения алкилароматических углеводов лежат в основе перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений – алкилфенолов, циклических и алифатических кетонов, которые находят широкое применение в синтезе полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств. Подробно изучены и широко реализованы в промышленности «Кумольный» метод получения фенола и ацетона и совместный синтез стирола и оксида пропилена («Халкон-процесс»). Ключевой стадией в этих процессах является жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола до соответствующих гидропероксидов (ГП).

Расширить «окислительное» направление получения метилфенолов можно за счет использования таких метильных производных ИПБ, как изопропилксилолы (ИПКС). Этот путь использования аренов и их ГП в синтезе диметилфенолов (ксиленолов) до сих пор в органическом и нефтехимическом синтезе не реализован. Это связано с тем, что метильные производные ИПБ обладают меньшей скоростью окисления, а селективность образования их ГП не превышает 65-70 %.

В работе изучены основные закономерности жидкофазного окисления ИПКС различного изомерного состава, синтезированных алкилированием ксилолов, в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и его производных. Найдены условия, позволяющие получать третичные ГП ИПКС с селективностью 92-95 % при конверсии углеводов 10-25 %. Экспериментально доказана возможность многократного повторного использования *N*-ГФИ.

*N*-ГФИ и его производные являются перспективными катализаторами процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводов до ГП. До последнего времени не все вопросы, касающиеся механизма данной реакции, являются ясными. С помощью квантово-химических расчетов были определены характеристики параметров электронной структуры *N*-ГФИ, которые косвенно подтверждают его инициирующую способность в реакциях жидкофазного окисления углеводов до ГП. С целью прогнозирования наиболее активных структурных аналогов *N*-ГФИ в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления алкилароматических углеводов, была рассчита-

на разность энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора. Найдено, что катализаторы, имеющие электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре *N*-ГФИ в процессе окисления, проявляют большую активность, чем инициатор АИБН, однако по сравнению с самим *N*-ГФИ и его метильными и фенильным производными являются малоэффективными.

Кислотным разложением ГП ИПКС синтезированы ксиленолы и ацетон с выходом 80-90 %.

Таким образом, экспериментально апробирован высокоселективный метод синтеза третичных ГП ИПКС жидкофазным окислением ИПКС в присутствии *N*-гидроксифталимида, составляющий основу единого универсального метода получения метилфенолов совместно с ацетоном, отвечающий современным экологическим и экономическим требованиям.

## **СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕЛАНОИДИНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ УГЛЕВОДОВ С АРИЛАМИНАМИ В ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ**

*Абдуллина Г.М., Черепанов И.С.*

Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Реакция Майара в классическом варианте предполагает конденсацию углеводов с алифатическими аминокислотами, в то время как процессы взаимодействия восстанавливающих сахаров с аминами, в том числе ароматического ряда, изучены в меньшей степени, при этом для продуктов, образующихся в реакциях с участием ариламинов, отмечается значительная антикоагуляционная активность гепариноподобного действия. Кроме того, большинство исследовательских работ по данной тематике посвящено изучению меланоидинообразования в водных средах и известно лишь небольшое число публикаций, освещающих результаты проведения реакций в неводных и смешанных растворителях. Целью исследования является установление закономерностей образования и природы структурных элементов меланоидинов, формирующихся в водно-спиртовых средах с различным содержанием этанола, при взаимодействии моно- и дисахаридов с замещенными ариламинами. Исследовались кислотно-каталитические реакции взаимодействия *D*-глюкозы и *D*-лактозы с *n*-замещенными ариламинами, в частности с *n*-толуидином и *n*-аминобензойной кислотой (ПАБК) методами УФ- и ИК-спектроскопии.